



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 21 402 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
A 61 K 7/42

⑳ Aktenzeichen: 198 21 402.2
㉔ Anmeldetag: 13. 5. 98
㉕ Offenlegungstag: 18. 11. 99

DE 198 21 402 A 1

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Ansmann, Achim, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kawa,
Rolf, 40789 Monheim, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 1 96 32 044 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von stabilen Emulsionen

⑤⑦ Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Emulsionen, welches sich dadurch auszeichnet, daß man eine wäßrige und ölhaltige Phase mit Mischungen emulgiert, enthaltend
(a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
(b) Polyolpoly-12-hydroxystearate und
(c) anionischen Tenside.

DE 198 21 402 A 1

DE 198 21 402 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Emulsionen, insbesondere der Sonnenschutzmittel, und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von besonders feinteiligen, viskosen, homogenen und lagerstabilen Emulsionen unter Einsatz einer ausgewählten ternären Emulgatormischung.

Stand der Technik

- 10 Zur Herstellung von Emulsionen aus zwei üblicherweise nicht miteinander mischbaren Phasen werden grenzflächenaktive Stoffe, sogenannte Emulgatoren benötigt. Unter thermodynamischer Betrachtung sind Emulsionen grundsätzlich als metastabil anzusehen, d. h. nach einer endlichen Zeit tritt Entmischung ein. Dies ist insbesondere dann sehr leicht der Fall, wenn die Emulsionen Temperaturschwankungen unterworfen werden. Ein Maß für die Qualität eines Emulgators besteht darin, diese Entmischung über einen möglichst langen Zeitraum zu verhindern und gleichzeitig die Bildung von besonders homogenen, d. h. feinteiligen Emulsionen zu ermöglichen, die im Bereich der Kosmetik gerne mit den Adjektiven "glatt" oder "elegant" bezeichnet werden. Aus dem Stand der Technik sind freilich eine ungeheure Zahl mehr oder minder effektiver Emulgatoren bekannt, zumal praktisch alle Tenside in der einen oder anderen Weise emulgierend wirken können. Für den Bereich der kosmetischen O/W-Emulsionen hat sich in der letzten Zeit ein Emulgatorsystem bestehend aus Alk(en)yloligoglucosiden und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten als besonders effektiv erwiesen, welches besonders hautverträglich und vor allem in der Lage ist, kristalline UV-Filter dauerhaft zu dispergieren. Für die Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, speziell Sonnenschutzmitteln, besteht jedoch noch der Nachteil, daß sich die unter Verwendung der binären Emulgatormischung hergestellten Emulsionen bei Temperaturschwankungen zu schnell entmischen und die dispergierten UV-Filter sedimentieren; des weiteren ist die Viskosität der Emulsionen für eine Reihe von Anwendungen zu niedrig. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat daher darin bestanden, diesen Problemen abzu-
- 15
- 20
- 25

Beschreibung der Erfindung

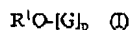
- 30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Emulsionen, welches sich dadurch auszeichnet, daß man eine wäßrige und ölhaltige Phase mit Mischungen emulgiert, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
(b) Polyolpoly-12-hydroxystearate und
35 (c) anionischen Tenside.

- Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine ternäre Mischung aus (a) Alk(en)yloligoglucosiden, (b) Polyolpoly-12-hydroxystearaten und (c) anionischen Co-Emulgatoren als Emulsionsstarter zu homogenen und stabileren Emulsionen mit erhöhter Viskosität führt als der Einsatz der bekannten Emulgatormischung aus den Komponenten (a) und (b). Ein besonderer Vorteil der Mischung der drei Komponenten besteht darin, daß sie trotz der festen Konsistenz der anionischen Emulgatoren flüssig ist und somit leicht in beliebige Zubereitungen eingearbeitet werden kann.
- 40

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

- 45 Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die die Komponente (a) bilden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



- 50 in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0501298 und WO 90/03977 verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1, 2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der desillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₅-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C₉-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Al-
- 55
- 60
- 65

DE 198 21 402 A 1

kenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Polyolpoly-12-hydroxystearate

Bei den Polyolpoly-12-hydroxystearaten der Komponente (b) handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter den Marken "Dchymuls® PGPH" oder "Eumulgin® VL 75" (Abmischung mit Coco Glucosides im Gewichtsverhältnis 1 : 1) von der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG vertrieben werden. In diesem Zusammenhang sei ferner auf die internationale Patentanmeldung WO 95/34528 (Henkel) verwiesen. Die Polyolkomponente der Emulgatoren kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- (a) Glycerin und Polyglycerin;
- (b) Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- (c) Methylverbindungen, wie insbesondere Trimethylolmethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- (d) Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- (e) Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- (f) Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- (g) Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

Glycerin: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
 Diglycerine: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
 Triglycerine: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
 Tetraglycerine: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
 Pentaglycerine: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
 Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%

Anionische Tenside

Typische Beispiele für anionische Tenside, die die Komponente (c) bilden, sind Seifen, vorzugsweise auf Basis von gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten sowie gegebenenfalls hydroxysubstituierten Fettsäuren oder Hydroxycarbonsäurepartialestern, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäurepolyglycolestersulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingegrenzte Homologenverteilung aufweisen. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladitive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von Seifen, Fettalkoholsulfaten, Monoglyceridsulfaten, Fettsäurepolyglycolestersulfaten, Acylglutamaten und Acyllactylaten sowie deren Gemischen erwiesen.

Emulgatormischungen

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Mischungen eingesetzt, die die Komponenten (a) und (b) in Summe in Mengen von 30 bis 90, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% und die Komponente (c) in Mengen von 10 bis 70, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben auf den Feststoffgehalt beziehen und sich jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Komponenten (a) und (b) werden dabei in der Regel im Gewichtsverhältnis 25 : 75 bis 75 : 25 und vorzugsweise etwa 50 : 50 eingesetzt.

Ölige Phase

Als Ölkörper, die in der öligen Phase der Emulsionen enthalten sind, kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit

DE 198 21 402 A 1

linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{22} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_8 - C_{10} -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C_7 - C_{12} -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Der Anteil der Ölkörper an den Emulsionen kann 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 80 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% betragen.

Kosmetische Emulsionen

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Emulsionen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder und insbesondere Sonnenschutzmittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwaxse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für weitere geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (7) Parälester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{6/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckerkalkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (8) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (9) Wollwachsalkohole;
- (10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 514 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (12) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

$C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_{6/18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropi-

DE 198 21 402 A 1

cylsäurehomomenthylester;

- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;

- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;

- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triamino-1-(p-carbo-2-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon.

- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;

- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;

- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidenamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-benzylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-benzyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxyde bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C). Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;

- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;

- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;

- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;

- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;

- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,

- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;

- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rose, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stängeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen),

Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutylrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Ionone, cc-Isomethylionone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethof, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpinol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenyl-

DE 198 21 402 A 1

lithylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sanelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylmylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateiler Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Emulsionen kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Die Stabilität verschiedener Sonnenschutzlotionen (1, V1) und Körperlotionen (2, V2) wurde nach einer Lagerung von 1 bzw. 4 Wochen bei 20 bzw. 40°C bestimmt; (+) bedeutet hierbei stabil, bei (-) hatten sich die Phasen getrennt. Die Sonnenschutzlotionen wurden durch Kalt-, die Körperlotionen durch Heißemulgierung hergestellt. Die Viskosität der Emulsionen wurde nach Brookfield in einem RVT-Viskosimeter (Spindel 5, 10 UPM) gemessen. Die Untersuchung der Emulsionen fand unter dem Mikroskop statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1

Anwendungstechnische Beurteilung von Emulsionen

Zusammensetzung / Performance	1	V1	2	V2
Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	4,0	4,0	4,0	4,0
Sodium Cetearyl Sulfate	0,5	-	0,5	-
Coco-Caprylate Caprate	10,0	10,0	-	-
Cocoglycerides	10,0	10,0	15,0	15,0
Dicaprylyl Ether	-	-	5,0	5,0
Glyceryl Stearate	-	-	4,0	4,0
Octyl Methoxycinnamate	8,0	8,0	-	-
Polyacrylic Acid	0,3	0,3	0,2	0,2
Glycerin	3,0	3,0	3,0	3,0
Wasser, Konservierungsmittel, NaOH (p=5,5)	ad 100			
Stabilität				
- 1 Woche, 20°C	+	+	+	+
- 4 Wochen, 20°C	+	-	+	-
- 1 Woche, 40°C	+	-	+	+
- 4 Wochen, 40°C	+	-	+	-
Viskosität [mPas]	12.800	3.200	15.600	4.400
Beurteilung der Emulsion	sehr fein	grob	sehr fein	grob

Die erfindungsgemäßen Emulsionen zeichnen sich dabei durch eine bessere Lagerbeständigkeit, eine höhere Viskosität und eine besondere Feinteiligkeit aus. Formulierungsbeispiele sind in Tabelle 2 angegeben (3, 4 = Sonnenschutzlotionen, 5, 6 = Sonnenschutzcremes, 7, 8 = Bodylotions, 9-12 = Gesichtscrèmes, 13 = Handcreme, 14, 15 = After Sun Lotions).

DE 198 21 402 A 1

Tabelle 2

Formulierungsbeispiele

5	Zusammensetzung	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Polyglyceryl-2-Dihydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	4,5	3,5	4,0	4,5	3,0	4,0	4,0	2,0	3,0	4,0	3,5	3,5	3,5
	Sodium Cetearyl Sulfate	0,3	0,5	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	0,2
10	Sodium Cocomonoglyceride Sulfate	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
	Sodium Palmmonoglyceride Sulfate	-	-	-	-	-	0,6	0,3	-	-	-	-	-	-
	Sodium Cetyl Phosphate	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
15	Sodium Stearate	-	-	-	-	0,6	-	-	-	0,5	0,2	-	-	-
	Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	2,5	-	-
	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-
	Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
20	Glycerol Stearates	-	5,0	4,0	6,5	-	3,0	4,0	5,0	-	2,0	-	-	-
	Myristyl Alcohol	-	-	-	2,0	-	1,0	-	-	-	3,0	-	-	-
	Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	-	-	2,0	-	3,0	-	7,0	-	-
	PVP / Hexadecene Copolymer	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
25	Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	6,0	-	5,0	-	-	-	5,0	4,0	-
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoate	-	5,0	-	4,0	-	-	-	4,0	-	-	-	-	6,0
	Dicaprylyl Carbonate	-	6,0	6,0	4,0	-	5,0	-	-	-	-	-	3,0	-
30	Dicaprylyl Ether	5,0	-	-	-	4,0	-	6,0	-	5,0	8,0	-	-	4,0
	Dimethicone	3,0	6,0	-	-	4,0	-	3,0	6,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0
	Cetearyl Isononanoate	6,0	-	-	5,0	-	-	-	6,0	-	-	3,0	3,0	-
	Oleyl Erucate	-	3,0	-	3,0	4,0	4,0	-	3,0	4,0	-	5,0	-	-
35	Almond Oil	-	-	2,0	-	-	-	4,0	-	1,0	-	4,0	-	5,0
	Mineral Oil	-	2,0	-	-	-	8,0	-	-	-	10,0	-	8,0	-
	Hexylcetearyl (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	8,0	5,0	-	-	-	6,0	-	-	-	-
	Panthenol	1,0												
40	Bisabolol	0,2												
	Tocopherol / Tocopheryl Acetate	1,0												
	Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	Octocrylene	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Benzophenone-3	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4-Methylbenzylidene Camphor	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	8,0	4,0	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	Octyl Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octyl Triazone	-	3,0	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Butyl Methoxydibenzoylmethane	-	-	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Zinc Oxide	-	6,0	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	Titanium Dioxide	-	2,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Magnesium Aluminium Silicates	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Xanthan Gum	-	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Carbomer	0,2	-	-	0,3	0,3	0,1	-	-	0,4	0,2	-	0,3	0,3
60	Ethanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	10,0
	Glycerin	3,0												
	Wasser	ad 100												

Patentansprüche

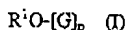
1. Verfahren zur Herstellung von stabilen Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige und ölhal-

DE 198 21 402 A 1

tige Phase mit Mischungen emulgiert, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Polyolpoly-12-hydroxystearate und
- (c) anionischen Tenside.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt.



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (b) Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate einsetzt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) anionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Seifen, Fettalkoholsulfaten, Monoglyceridsulfaten, Fettsäurepolyglycolestersulfaten, Acylglutamaten und Acyllactylaten.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen einsetzt, die die Komponenten (a) und (b) in Summe in Mengen von 30 bis 90 Gew.-% und die Komponente (c) in Mengen von 10 bis 70 Gew.-% mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben auf den Feststoffgehalt beziehen und sich jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 25 : 75 bis 75 : 25 einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Ölkörper emulgiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C_6 - C_{13} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Estern von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Estern von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Estern von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C_2 - C_{12} -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkoholen, Dialkylethern, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ölkörper in Mengen von 5 bis 95 Gew.-% – bezogen auf die Emulsionen – einsetzt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Sonnenschutzemulsionen herstellt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten kalt oder heiß emulgiert.

Anzeige der Ergebnisse aus WPINDEX Datenbank

ANTWORT 1 © 2004 THOMSON DERWENT on STN

Title

Production of stable, high viscosity emulsions, especially of sunscreens.

Inventor Name

ANSMANN, A; KAWA, R

Patent Assignee

(HENK) HENKEL KGAA; (COGN-N) COGNIS DEUT GMBH

Patent Information

DE 19821402 A1 19991118 (200004)* 9 A61K007-42 <--
EP 980683 A1 20000223 (200015) GE A61K007-00
R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT
RO SE SI

Application Information

DE 1998-1021402 19980513; EP 1999-108839 19990504

Priority Application Information

DE 1998-19821402 19980513

International Patent Classification

ICM A61K007-00; A61K007-42

ICS B01F017-00

Abstract

DE 19821402 A UPAB: 20000124

NOVELTY - Stable emulsions are obtained by emulsifying an aqueous and oil-containing phase with a mixture comprising:

(a) an alkyl- and/or alkenyl-oligoglycoside;

(b) a polyolpoly-12-hydroxystearate; and also, as a novel component;

(c) an anionic surfactant.

USE - Claimed use is in the production of sunscreen emulsions. Use is also disclosed more generally in the production of cosmetic emulsions such as shampoos, hair- or body-lotions and foam baths.

ADVANTAGE - Use of the 3-component mixture as an emulsion starter gives a homogeneous, stable emulsion having a higher viscosity than emulsions prepared using a known mixture comprising only (a) and (b). A further advantage is that the 3-component mixture is liquid and so is more easily mixed-in than are solid anionic emulsifiers.

Dwg. 0/0

Accession Number

2000-039897 [04] WPINDEX